

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260687

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C08L 79/08

C08L101/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-053968

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2001

(72)Inventor : TERAHARA ATSUSHI
IWASAKI KATSUHIKO

(54) HIGH POLYMER ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer electrolyte for imparting a film which is superior not only in proton conductivity, water resistance, and heat resistance but also in strength. SOLUTION: This high polymer electrolyte contains a block copolymer, having a sulfonic acid group and aromatic polyimide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-280687
(P2002-280687A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	予-コ-予 (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 0 2
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z 5 H 0 2 6
	101/02	101/02	
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-53968(P2001-53968)	(71) 出願人	000002003 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年2月28日 (2001.2.28)	(72) 発明者	寺原 淳 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
		(73) 発明者	岩崎 克彦 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	100083285 弁理士 久保山 隆 (外2名) Pターム(参考) 4J002 B06W C06W C07W Q01W C04W Q01W G00 5H08 A06 C05 EE18

(54) 【発明の名称】 高分子電解質

(57) 【要約】

【課題】プロトン伝導度、耐水性、耐熱性のみならず強
度に優れたフィルムを与える高分子電解質を提供する。【解決手段】スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳
香族ポリイミドとを含有することを特徴とする高分子電
解質。

特開2002-260687

(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドとを含有することを特徴とする高分子電解質。

【請求項2】芳香族ポリイミドの含量が、スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドの総和にし、適当0.5～80重量％であることを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項3】スルホン酸基を持つブロック共重合体が、スルホン酸基を持つブロックとスルホン酸基を実質的に持たないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロックであることを特徴とする請求項1または2に記載の高分子電解質。

【請求項4】スルホン酸基を含むブロックが、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質。

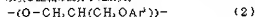


(1)

(式中、Xは、-O-、-S-、-NH-または直接結合を表し、R¹は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアロコキシ基、またはフェニル基を表し、aは0～3の整数である。R'が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

【請求項5】Xが-O-であることを特徴とする請求項4記載の高分子電解質。

【請求項6】スルホン酸基を含むブロックが、一般式(2)で表される繰り返し単位を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質。



(式中、Ar'は、置換基を有することもある1価の芳香族基を表す。)

【請求項7】置換基を有することもある1価の芳香族基が、下記から選ばれたいことを特徴とする請求項6記載の高分子電解質。

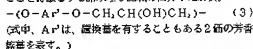


(式中、R'は、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアロコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基を表し、bは0～4の整数を、cは0～6の整数を表す。R'が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

【請求項8】スルホン酸基を含むブロックが、エポキシ樹脂からなるブロックにスルホン酸基が導入されたブ

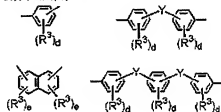
ックであることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質。

【請求項9】エポキシ樹脂からなるブロックが、一般式(3)で表される繰り返し単位を有するブロックであることを特徴とする請求項8記載の高分子電解質。



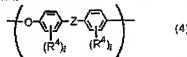
(式中、Ar''は、置換基を有することもある2価の芳香族基を表す。)

【請求項10】置換基を有することもある2価の芳香族基が、下記から選ばれたいことを特徴とする請求項9記載の高分子電解質。



(式中、R¹は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアロコキシ基、またはフェニル基を表し、dは0～3の整数であり、eは0～2の整数である。R'が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。Yは、直接結合、-O-、-S-、炭素数1～20のアルケン基、炭素数1～10のアリールデン基、炭素数1～10のハロゲン化アルケン基、または炭素数1～20のアリレンジオキシ基を表す。Yが複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

【請求項11】スルホン酸基を実質的に持たないブロックが、一般式(4)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項3～8のいずれかに記載の高分子電解質。



(4)

(式中、R'は、炭素数1～6のアルキル基を表し、fは0～4の整数である。R'が複数ある場合はこれらは同一であっても異なってもよい。Zは-CO-または-SO₂-を表す。)

【請求項12】Zが-SO₂-であることを特徴とする請求項11記載の高分子電解質。

【請求項13】スルホン酸基を実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して60～95重量％であることを特徴とする請求項3～12いずれかに記載の高分子電解質。

【請求項14】請求項1～13のいずれかに記載の高分子電解質から得られることを特徴とする高分子電解

(3)

特開2002-260687

3

質フィルム。

【請求項15】請求項14記載の高分子電解質フィルムを用いてなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質、なかでも燃料電池の電膜として好適に用いられる高分子電解質組成物に関する。

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】固体高分子型燃料電池に用いられるイオン伝導性を有する高分子電解質として、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などの酸性基を持つ高分子材料が使用されている。例えば、プロトン伝導性高分子電解質として、ナフイオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロスルホン酸系の材料が、固体高分子型燃料電池としての特性に優れることから従来主として使用されてきている。しかしながらこの材料は耐熱性が低く高温での安定性が低い等の問題が指摘されている。

【0003】また、パーフルオロスルホン酸系の材料に替わり得る高分子電解質として、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド等の耐熱性に優れたポリマーにスルホン酸基を導入した材料が注目されている。しかし、これらの材料においては耐水性に劣るという問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】このような状況下、本発明者らは、スルホン酸基を持つブロック共重合体が、高い伝導性を示すのみならず優れた耐水性を示すことを見出し既に提案している（特開2000-061768）。本発明者らは、その後更に検討を重ねた結果、該ブロック共重合体に芳香族ポリイミドを併用することにより、得られたフィルムの強度が著しく向上し、耐水性も一層向上することを見出すとともに更に種々の検討を加え本発明を完成した。すなわち本発明は、スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドとを含むことを特徴とする実用的に優れた高分子電解質を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高分子電解質組成物は、成分の一つとして、スルホン酸基を持つブロック共重合体を含むものである。ここで、ブロックとは1種の繰り返し単位が2個以上連続した状態を、ブロック共重合体とは2種以上のブロックが直鎖結合あるいは分岐結合を介して結合した高分子、すなわち2種類以上の繰り返し単位からなる複数のブロックを含む高分子をいう。

【0006】本発明におけるスルホン酸基を持つブロック共重合体としては、全てのブロックの主鎖が脂肪族炭化水素で構成されるブロック共重合体、例えばスチレン

（エチレン-ブチレン）-スチレントリブロック共重合体にスルホン酸基を導入したものの（特表平10-503788号公報）等であっても良いが、少なくとも一つのブロックがその主鎖に芳香環を有するブロック共重合体であることが耐熱性が高く好ましい。またスルホン酸基を持つブロックとスルホン酸基を実質的に持たないブロックとをそれぞれ一つ以上有するブロック共重合体が伝導性に優れるためより好ましい。

【0007】ここで、スルホン酸基を持つブロックとは、スルホン酸基の数がブロックを構成する繰り返し単位1個あたり平均0.5個以上であるブロックを、スルホン酸基を実質的に持たないブロックとは、スルホン酸基の数がブロックを構成する繰り返し単位1個あたり平均0.1個以下であるブロックをいう。

【0008】スルホン酸基を持つブロックの具体例としては、例えば、繰り返し単位として、ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリ（アリルフェニルエーテル）、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ（フェニレンエーテル）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（フェニレン）、ポリ（アニリン）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ（フェニルメチルシリロキサン）、ポリ（ジフェニルシリロキサン）、ポリ（フェニルメチルフォスファゼン）、ポリ（ジフェニルフォスファゼン）、エポキシ樹脂等を有するブロックのそれぞれにスルホン酸基が導入されたブロックが挙げられる。中でも、繰り返し単位として、ポリ（フェニレンエーテル）、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリ（フェニレン）、ポリ（アニリン）等を有する一般式（1）で表されるブロックにスルホン酸基が導入されたブロック、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）を有する一般式（2）で表されるブロックにスルホン酸基が導入されたブロック、エポキシ樹脂を有するブロックにスルホン酸基が導入されたブロックが好ましく用いられる。

【0009】



(1)

（式中、Xは、-O-、-S-、-NH-、または直接結合を表し、R¹は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、またはフェニル基を表し、aは0～3の整数である。R¹が整数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。）

一般式（1）のブロックを構成する繰り返し単位の数は、通常2～200であり、好ましくは5個～50個である。

【0010】一般式（1）のブロックとしては、Xが-O-で表されるポリ（フェニレンエーテル）が好ましく、その代表例としては、例えばポリ（1,4-フェニ

特開2002-260687

(4)

6

レンエーテル)。ポリ(2-メチル-1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2-メチル-1, 3-フェニレンエーテル)。ポリ(2, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンエーテル)。ポリ(2-フェニル-1, 3-フェニレンエーテル)。ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 3-フェニレンエーテル)等が挙げられる。なかでもポリ(1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)。ポリ(2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましく、ポリ(2-フェニル-1, 4-フェニレンエーテル)がさらに好ましい。

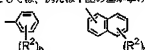
【0011】一般式(1)のブロックは、公知の方法により製造することができる。例えば、ポリ(フェニレンエーテル)の場合、フェニルを触媒存在下で酸化する酸化重合法や、ハロゲン化フェニルを触媒とアルカリ存在下に重合するいわゆるウルマン反応により製造できる。

【0012】



(式中、Ar¹は、置換基を有することもある1価の芳香族基を表す。)一般式(2)の繰り返し単位の数は、通常2〜200であり、好ましくは5〜50である。

【0013】ここで、置換基を有することもある1価の芳香族基としては、例えば下記の基が挙げられる。

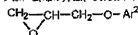


(式中、R¹は、炭素数1から8のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、フェニル基、またはフェノキシ基を表わし、bは0〜4の整数を、cは0〜6の整数を表す。R²が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

【0014】Ar¹の好ましい例を、芳香族オールの形(Ar-OH)で示す。例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、2, 4, 5, 6-テトラメチルフェノール、2-エチルフェノール、4-エチルフェノール、2-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イ-プロピルフェノール、4-イ-プロピルフェノール、2-ブチルフェノール、4-ブチルフェノール、2-ピフェノール、4-ピフェノール、1-ナフトール、2-ナフトールなどが挙げられる。

【0015】一般式(2)で表される繰り返し単位を有

するブロックは、公知の方法、例えば、対応する下記式



で表される芳香環を有するグリシジルエーテルを開環重合することにより製造し得る。

【0016】かかる芳香環を有するグリシジルエーテルの代表例としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、o-トルイルグリシジルエーテル、m-トルイルグリシジルエーテル、p-トルイルグリシジルエーテル、2, 3-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 4-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 5-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 6-ジメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 3, 4-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 4, 6-トリメチルフェニルグリシジルエーテル、2, 4, 5, 6-テトラメチルフェニルグリシジルエーテル、2-エチルフェニルグリシジルエーテル、4-エチルフェニルグリシジルエーテル、2-プロピルフェニルグリシジルエーテル、4-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-イ-プロピルフェニルグリシジルエーテル、4-イ-プロピルフェニルグリシジルエーテル、2-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-ブチルフェニルグリシジルエーテル、2-ピフェニルグリシジルエーテル、4-ピフェニルグリシジルエーテル、1-ナフチルグリシジルエーテル、2-ナフチルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数のグリシジルエーテルを用いてもよい。

【0017】また、必要に応じて上記の芳香環を有するグリシジルエーテルと芳香環を含まないエポキシ化合物、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、

1, 2-エポキシブタン、シクロヘキサンエポキシド、エビプロロヒドリン、エビクロロヒドリン、エビプロロヒドリン、トリフルオロプロピレンオキシド、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどとを重合したものであっても良いが、その場合は、芳香環を有するグリシジルエーテル成分は60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。

【0018】またエポキシ樹脂を有するブロックとしては、分子内に1または2個以上のエポキシ基をもつ樹脂(エポキシ樹脂)を前駆体とするブロックが挙げられるが、エポキシ樹脂を前駆体とするものでなくとも、結果としてその形態になっているブロックも含む。エポキシ樹脂を有するブロックのなかで、主鎖に芳香環を有するエポキシ樹脂を有するブロックがより好ましく、下記一般式(3)で表わされる繰り返し単位を有するブロックであることがさらに好ましい。

【0019】

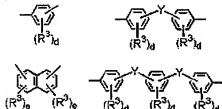
(5)

特開 2002-260887

7

$-(O-Ar'-O-CH_2CH(OH)CH_2)-$ (3)
 (式中、 Ar' は、塩基性を有することもある2価の芳香族基を表す。)一般式(3)の繰り返し単位を有するブロックを構成する繰り返し単位の数は、通常2~200であり、好ましくは4~50である。

[0020] ここで、塩基性を有することもある2価の芳香族基としては、例えば下記の基が挙げられる。



(式中、 R^1 は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアロコキシ基、またはエーテル基を表わし、 d は0~3の整数であり、 e は0~2の整数である。 R^1 が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。 Y は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、炭素数1~20のアルキレン基、炭素数1~10のアルキリデン基、炭素数1~10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1~20のアルキレンジオキシ基を表わす。 Y が複数ある場合は、これらは同一であっても異なってもよい。)

[0021] 一般式(3)の繰り返し単位を有するブロックは、公知の方法により製造し得る。例えば、 $HO-Ar'-OH$ で表わされるジオール化合物をアルカリ存在下にエピクロヒドリンと反応させる方法や、ジオール化合物とジグリシジルエーテル化合物を反応させる方法が挙げられる。

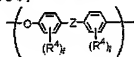
[0022] ここで、 $HO-Ar'-OH$ で表わされるジオール化合物としては、例えばヒドロキノン、レゾルシンノール、カチコール、2-メチルヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2,6-ジフェニルヒドロキノン、2-メチルレゾルシンノール、2,6-ジメチルレゾルシンノール、2-フェニルレゾルシンノール、2,6-ジフェニルレゾルシンノール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシビフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパ

ン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、

[0023] α 、 α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-ジソフボリルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(3-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、ジエチレンジグリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられる。

[0024] 本発明においては、前記のようなスルホン酸基を持つブロックとスルホン酸基を實質的に持たないブロックとをそれぞれ一つ以上有することが好ましいが、スルホン酸基を實質的に持たないブロックとしては、繰り返し単位として、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン等を有する一般式(4)で表わされるブロックであることが耐熱性が高いので好ましい。

[0025]



(4)

(式中、 R^1 は、炭素数1~6のアルキル基を表わし、 f は0~4の整数である。 R^4 が複数ある場合はこれらは同一でも異なってもよい。 Z は $-CO-$ または $-SO_2-$ を表わす。)

[0026] 中でも、 Z が $-SO_2-$ であるポリエーテルスルホンが、溶媒に対する溶解性が高くより好ましい。一般式(4)で示されるブロックは、公知の方法で製造し得る。ポリエーテルスルホンは、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルと4,4'-ジクロロジフェニルとを重縮合して合成することができる。一般式(4)で示されるブロックの繰り返し単位の数は10~1000個が好ましく、20~400個がより好ましい。繰り返し単位の数が小さすぎると共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する傾向にあり、大きすぎると溶解性が低下する傾向にある。

[0027] 次に、スルホン酸基を持つブロック共重合体の製造方法について説明する。先ずブロック共重合体を製造し、次いでこれをスルホン化する方法が通常用いられる。共重合体の製法すなわち2種以上のブロックを

(6) 特開 2002-260887

9

結合させる方法には特に制限はなく、それぞれのブロックの組合せに応じた適切な公知の方法を用いることができる。

【0028】例えば、一般式(1)で示されるブロックの一例であるポリ(フェニレンエーテル)と、一般式

(4)で示されるブロックの一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端にハロゲンが残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法が挙げられる。また、末端に水酸基が残存したポリ(フェニレンエーテル)と末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとを結合させる場合は、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロペンゾフェノン、4,4'-ジクロロペンゾフェノン、2,4-ジフルオロペンゾフェノン、2,4-ジクロロペンゾフェノン、2,6-ジフルオロペンゾフェニル、2,6-ジクロロペンゾフェニル、ヘキサフルオロベンゼン、デカフルオロペンゾフェニル等のハロゲン化合物を連結剤として用い、同様の縮合反応で結合させることもできる。

【0029】また一般式(2)で示されるブロックの一例であるポリ(フェニルグリシジルエーテル)と、一般式(4)で示されるブロックの一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、末端に水酸基を有するポリエーテルスルホンの末端水酸基をアルカリ金属フェノラートに変換し、これを重合開始点として芳香環を含むグリシジルエーテルの開環重合を行う方法等が挙げられる。また、エポキシドリン等のブロック化反応に使用できるハロゲンを含むグリシジルエーテルをフェニルグリシジルエーテルと重合したブロックをまず合成し、これと末端に水酸基が残存したポリエーテルスルホンとをアルカリ存在下に縮合する方法等も挙げられる。

【0030】また一般式(3)で示されるブロックの一例であるエポキシ樹脂と、一般式(4)で示されるブロックの一例であるポリエーテルスルホンとを結合させる場合、エポキシ樹脂の末端に残存するグリシジル基をポリエーテルスルホンの末端に残存する水酸基に開環付加させて結合させる方法等が挙げられる。

【0031】上記のようなブロックの一つとしてポリエーテルスルホンを用いる場合、ブロック共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、スルホン系溶媒、スルホキシド系溶媒などを用いることが出来るが、溶解性が高いことからアミド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルセアトアミド、N-メチルピロリドン等が好ましく用いられる。ブロック共重合反応の反応温度は通常20℃～250℃、好ましくは50℃～200℃である。

10

【0032】かくして得られたブロック共重合体をスルホン化することにより、スルホン酸基が導入されるが、スルホン化剤としては、例えば、硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、またはSO₃などの公知のスルホン化剤を用いることができる。これらの中で、濃度が90%以上の硫酸が好ましく、濃度94～99重量%の硫酸がより好ましい。このような硫酸を使用することにより、スルホン酸基を持つブロックとスルホン酸基を実質的に持たないブロックとを有する共重合体を製造し得る。例えば一般式(4)で表わされる繰り返し単位を有するブロックと、一般式(1)、(2)または(3)で表わされる繰り返し単位を有するブロックを有するブロック共重合体から、一般式(1)、(2)または(3)で表わされる繰り返し単位を有するブロックに選択的にスルホン酸基が導入され、一般式(4)で示されるブロックには実質的にスルホン酸基が導入されていないブロック共重合体を製造することができる。

【0033】スルホン化反応させるに当たっては、反応に不活性な有機溶媒を共重合させることもできる。硫酸を使用する場合、硫酸に対するブロック共重合体の濃度は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。また、反応温度は通常0℃～80℃、好ましくは20℃～40℃である。ブロック共重合体の硫酸への溶解とスルホン化は同時に進行し、濃度では通常2～20時間後で反応が完了して均一な溶液になる。スルホン化されたブロック共重合体は、硫酸溶液を大量の水に注いで回収することができる。

【0034】かくして、本発明におけるスルホン酸基を持つブロック共重合体が製造されるが、スルホン酸基があらかじめ導入されたブロックとスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとを結合させる方法等によっても製造し得る。

【0035】スルホン酸基を持つブロック共重合体において、スルホン酸基を持つブロックとスルホン酸基を実質的に持たないブロックとを有する共重合体の場合は、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックがブロック共重合体全体に対して60～95重量%であることが好ましく、70～90重量%であることがさらに好ましい。スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックが95重量%より多い場合は、スルホン酸基導入後のブロック共重合体中のスルホン酸当量が少ないために十分な高分子電解質としての性能が低下する傾向にあり、また60重量%より少ない場合は耐水性が低下する傾向にある。

【0036】またスルホン酸基を持つブロック共重合体のイオン交換容量(スルホン酸基の導入量)は、0.2～0.9ミリ当量/gが好ましく、さらに0.5～2.0ミリ当量/gであることがより好ましい。高い電導性・導電性に優れるが、高すぎると、耐水性やイオン強度が低下する傾向にある。

特開2002-260887

(7)

11

【0037】本発明の高分子電解質は、上記のようなスルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドとを含有することを特徴とするものであるが、芳香族ポリイミドとしては、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とから重合させて得られる公知の芳香族ポリイミドを使用し得る。ここで、芳香族ジアミンとしては、例えば、*p*-フェニレンジアミン、*o*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)、1,4-ビス(3-アミノフェノキシベンゼン)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシベンゼン)、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルホルンなどが挙げられる。

【0038】また芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ビロリット酸二無水物、ビフェルン3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェルルホルン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ナタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物との組み合わせにより各種の芳香族ポリイミドが知られているが、中でも有機溶媒に可溶な芳香族ポリイミドが前記共重合体と溶剤キャスト法によりブレンドすることが可能であり好ましい。

【0039】本発明の高分子電解質においては、スルホン酸基を持つブロック共重合体、芳香族ポリイミド等はそれぞれ必要に応じて2種以上のポリマーを併用することも可能である。芳香族ポリイミドの使用量は、ベースとして用いる共重合体のスルホン酸当量、プロトン伝導度、吸水率などの特性に応じて適切な比率に設定し、目的とする特性向上が図れる様に調節することができる。芳香族ポリイミドの量は、スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドの総量に対し、通常0.5〜4重量％である。0.5重量％未満になると改良効果が低下傾向にあるが、8.0％を超えるとプロトン伝導度が低下傾向にある。好ましくは1〜4重量％である。

【0040】本発明の高分子電解質は、スルホン酸基を持つブロック共重合体と芳香族ポリイミドとを含有することを特徴とするものであるが、溶媒を含有することもできる。溶媒としては、スルホン酸基を含むブロック共重合体および芳香族ポリイミドを溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はないが、中でも*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*、*N*-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等

12

の非プロトン性極性溶媒が両者のポリマーの溶解性が高く好ましい。これらは単独で用いることもできるし、必要に応じて2種以上の溶媒を併合して用いることもできる。混合物のモルフォルジノ制御などを目的としてさらに他の溶媒を含有することもできる。また製膜した場合の各種物性改良を目的として、適宜の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等も含有することができる。接合アロイ化等を目的として、他のポリマーも含有することもできるし、イオン伝導性の向上などを目的として、低分子電解質や酸化化合物、あるいは他の高分子電解質を含有することもできる。燃料電池用途における水管壁の容易化のために、無機あるいは有機の微粒子を溶媒剤として含有することもできる。

【0041】本発明の高分子電解質フィルムは、例えば上記のような溶媒を含有する高分子電解質をガラス板上に塗布し、溶媒を除去することにより製膜し得る。また、フィルムの機械的強度の向上などを目的として、電子線・放射線などを照射して架橋したものであっても、さらには、多孔性のフィルムやシートに溶媒併合化したり、ファイバーやバルブを併合してフィルムを補強したものであっても良い。フィルムの厚みは、特に制限はないが10〜200μmが好ましい。10μmより薄いフィルムでは強度が低下する傾向にあり、200μmより厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイスとしての特性が不足する傾向にある。膜厚は溶液濃度あるいは基板への塗布厚により制御できる。

【0042】次に本発明の燃料電池について説明する。本発明の燃料電池は、上記のような燃料電池用高分子電解質フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。触媒層としては、水素または酸素の酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性酸や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒層効率的に輸送するために好ましい。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、*Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, Vol. 135(9), 2209 (1988)に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0043】【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

(8)

特開2002-260887

13

【0044】 参考例1

無水塩化第一銅1.98gと2-メチルペンズイミダゾール2.64gをトルエン200ml中で大気下室温で30分攪拌した。これに2-フェニルフェニルエーテル85gとトルエン300mlを加え、密着容器内で50℃で15時間攪拌した。反応終了後、塩酸を含むメタノール中に注いでポリマーを析出させた。ろ過、乾燥して淡黄色粉末状のポリ(2-フェニルフェニルエーテル)を40g得た。

【0045】 実施例1

共蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエセルPE S5003P(住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン)を70g、参考例1で得られたポリ(2-フェニルフェニルエーテル)を30g、炭酸カリウム4.14g、N,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略称する)400mlおよびトルエン200mlを加え、加熱攪拌してトルエンと水の共蒸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここに4'-ジフルオロオロペンゾフェノン5.11gを添加し、160℃にて24時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、80℃にて減圧乾燥して95gのブロック共重合体を得た。

【0046】 得られたブロック共重合体20gを98%硫酸150mlとともに室温下に攪拌し、均一溶液とした後さらに2時間攪拌を継続した。得られた溶液を大量の水中に滴下し、得られた沈殿物をろ過回収した。さらに洗液が中性になるまでイオン交換水によるミキサー洗浄を繰り返した後、40℃にて減圧乾燥してポリ(2-フェニルフェニルエーテル)のブロックが選択的にスルホン化された高分子重合質(以下BC1という)を製造した。BC1のイオン交換容量は1.9ミリ当量/gであった。芳香族ポリイミドとして新日本理化(株)製のリカトールPN20を用いた。BC1とPN20を80:20の重量比でDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡黄色不透明であった。

【0047】 比較例1

BC1をDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡褐色透明であった。

【0048】 実施例2

共蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエセルPE S5003Pを45g、ポリ(2-フェニルフェニルエーテル)を16g、炭酸カリウム1.80g、DMAc300mlおよびトルエン15mlを加え、加熱攪拌してトルエンと水の共蒸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここにデカフルオロペンシル3.67g

表1

例	プロトン伝導度 (S/cm)	吸水率 (%)	引っ張り強度 (MPa)
実施例1	1.1×10^{-11}	89	41

14

*gを添加し、80℃にて10時間加熱攪拌した。実施例1と同様にして62gのブロック共重合体を取り出した。これを実施例1と同様にして濃硫酸によりスルホン化を行い、イオン交換容量が1.7ミリ当量/gを有するブロック共重合体(以下BC2という)を合成した。BC2とPN20を80:20の重量比でDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡黄色不透明であった。

【0049】 比較例2

BC2をDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡褐色透明であった。

【0050】 実施例3

共蒸留装置を備えたフラスコに、スミカエセルPE S5003P(住友化学工業製、水酸基末端ポリエーテルスルホン)を75g、ポリ(2-フェニルフェニルエーテル)を25g、炭酸カリウム2.49g、N,N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略称する)400mlおよびトルエン50mlを加え、加熱攪拌してトルエンと水の共蒸条件下にて脱水後、トルエンを蒸留除去した。ここにデカフルオロペンシル5.35gを添加し、80℃にて7時間、100℃で3時間加熱攪拌した。反応液を大量の塩酸酸性メタノールに滴下し、得られた沈殿物をろ過回収し、80℃にて減圧乾燥して102gのブロック共重合体を得た。これを実施例1と同様にして濃硫酸によりスルホン化を行い、イオン交換容量が1.4ミリ当量/gを有するブロック共重合体(以下BC3という)を合成した。BC3とPN20を80:20の重量比でDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡黄色不透明であった。

【0051】 実施例4

BC3とPN20を90:10の重量比でDMAcに溶解し、キャスト法によりブレンドフィルムを作成した。得られたフィルムは淡黄色不透明であった。

【0052】 比較例3

BC3をDMAcに溶解し、キャスト法によりフィルムを作成した。得られたフィルムは淡褐色透明であった。

【0053】 上記実施例および比較例で得られた高分子重合質フィルムのプロトン伝導度を、湿度80℃、湿度95%の条件下、交流法で測定した。またフィルムの吸水率を、乾燥したフィルムを100℃の脱イオン水に2時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。さらにフィルムの引っ張り強度を室温大気下で測定した。これらの結果をまとめて表1に示す。

【0054】

		(9)	特開2002-260687
15			16
比較例1	1.1×10^{-1}	151	38
実施例2	9.5×10^{-1}	64	45
比較例2	1.0×10^{-1}	93	41
実施例3	6.6×10^{-1}	17	47
実施例4	7.7×10^{-1}	46	45
比較例3	9.1×10^{-1}	52	41

【0055】

【発明の効果】本発明の高分子電解質は、プロトン伝導度、耐水性、耐熱性のみならず強度に優れたフィルムを

与え、燃料電池のプロトン伝導膜に適用した際に薄膜化が図れ電池の特性向上に寄与する。